6

# VACUUM ULTRAVIOLET-EXCITED LIGHT-EMITTING ELEMENT

Patent Number:

JP8115673

Publication date:

1996-05-07

Inventor(s):

HISAMUNE TAKAYUKI; OGURI YASUO; KOIKE YOSHIO; MURAKAMI YUKIO

Applicant(s):

KASEI OPTONIX CO LTD;; NIPPON HOSO KYOKAI <NHK>

Requested Patent:

厂 JP8115673

Application Number: JP19940250446 19941017

Priority Number(s):

IPC Classification:

H01J17/04; C09K11/80

EC Classification:

Equivalents:

### **Abstract**

PURPOSE: To reduce aged deterioration of a light-emitting element in luminosity and in color so as to enhance its life by using in the light-emitting element a barium-magnesium-aluminate phosphor represented by a specific formula.

CONSTITUTION: A barium-magnesium-aluminate phosphor represented by the composition formula Ba1-x Ewx MgAl10 O17 is employed in a light-emitting element. In the formula, (x) is 0.05 to 0.5. The barium-magnesium-aluminate phosphor, which is a blue-light-emitting phosphor for use in a full-color plasma display panel, greatly varies in its life characteristic depending on its composition, and aged deterioration of luminosity and changes in color with time are reduced by use of the composition represented by the formula.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

TOP

(19)日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平8-115673

(43)公開日 平成8年(1996)5月7日

(51) Int.Cl.6

識別記号

FΙ

技術表示箇所

H 0 1 J 17/04

C09K 11/80

CPM

9280-4H

庁内整理番号

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 4 頁)

(21)出願番号

(22)出願日

特願平6-250446

平成6年(1994)10月17日

(71)出願人 390019976

化成オプトニクス株式会社

東京都港区芝公園一丁目8番12号

(71)出願人 000004352

日本放送協会

東京都渋谷区神南2丁目2番1号

(72)発明者 久宗 孝之

神奈川県小田原市成田1060番地 化成オブ

トニクス株式会社小田原工場内

(72)発明者 小栗 康生

神奈川県小田原市成田1060番地 化成オブ

トニクス株式会社小田原工場内

(74)代理人 弁理士 山下 穣平

最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 真空紫外線励起発光素子

### (57)【要約】

【目的】 寿命特性の改善された真空紫外線励起発光素 子を提供する。

. . . . . . . . .

【構成】 真空紫外線領域に放電放射スペクトルを有するガス、真空紫外線励起により発光する蛍光体及び放電電極を容器に封入してなる真空紫外線励起発光素子において、組成式

Bat - r Eur MgAl 1 0 Ot 7

(但し、xは 0.05≦x≦0.5 なる条件を満たす数である) で表されるパリウムマグネシウムアルミン酸塩蛍光体が用いられている真空紫外線励起発光素子。

1

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 真空紫外線領域に放電放射スペクトルを 有するガス、真空紫外線励起により発光する蛍光体及び 放電電極を容器に封入してなる真空紫外線励起発光素子 において、組成式

Ba1 - , Eu, MgAl10017

(但し、xは 0.05≤x≤0.5 なる条件を満たす数であ る) で表されるパリウムマグネシウムアルミン酸塩蛍光 体が用いられていることを特徴とする真空紫外線励起発 光素子。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】本発明は真空紫外線励起発光素子 に関し、より詳しくは特定の蛍光体を用い、真空紫外線 により励起して発光させる構造を有する真空紫外線励起 発光素子に関する。

[0002]

【従来の技術】近年、希ガス放電により放射される真空 紫外線によって蛍光体を励起して発光させる構造を有す る真空紫外線励起発光素子の開発が盛んに行われてい 20 る。その一例がプラズマデイスプレイパネル(以下「P DP」という。) の開発である。PDPは多数の狭い放 電空間(以下「表示セル」という。)をマトリックス状 に配置して構成した表示素子であり、各表示セル内には 放電電極が設けられており、各表示セルの内壁には蛍光 体が塗布されており、各表示セルの内部にはHe-X e、Ne-Xe、Ar等の希ガスが封入されている。電 極に電圧を印加することにより表示セル内に希ガス放電 が起こり、真空紫外線が放射される。この真空紫外線に 定位置の表示セルの蛍光体の発光によって画像が表示さ れる。各表示セルに用いられる蛍光体としてそれぞれ 赤、青又は緑に発光する蛍光体を用い、これらをマトリ ックス状に塗り分けることにより、フルカラーの表示を 行うことが出来る。これがフルカラーPDPである。

【0003】ところで、従来、赤色発光蛍光体として (Y,Gd)BO3:Eu 、緑色発光蛍光体として Zn2SiO4:Mn 、 青色発光蛍光体として BaMgAli4 023:Eu 等を使用したフ ルカラーPDPが実用化している(日経マイクロデバイ ス編「フラットパネル・デイスプレイ」、1994年、 日経BP社発行参照)。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、フルカ ラーPDPの特性を向上させるために、蛍光体の発光効 率及び寿命の向上が望まれており、特に青色発光蛍光体 の BaMgAlia O23:Eu は他の赤色発光蛍光体、緑色発光蛍 光体に比べて発光輝度の経時劣化が大きい上に、発光色 も経時変化するという欠点を持っているため、寿命の向 上が強く望まれている。

【0005】本発明は上記の状況に鑑みてなされたもの 50 るいは窒素-水素の雰囲気中で焼成しても良い。又これ

であり、青色発光蛍光体の発光輝度の経時劣化、並びに 発光色の経時変化を抑制した真空紫外線励起発光素子を 提供することを目的とする。

2

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明者等は、従来から 使用されているフルカラーPDP用青色発光蛍光体であ るパリウムマグネシウムアルミン酸塩蛍光体(BaMgAlia 023:Eu) の組成について鋭意検討した結果、その組成に よって蛍光体の寿命特性が大きく変わること、特定組成 10 のパリウムマグネシウムアルミン酸塩蛍光体を青色発光 蛍光体として用いたPDPは従来の BaMgAl:4023:Eu 蛍 光体を用いたPDPに比べて発光輝度の経時劣化及び発 光色の経時変化の両方が改善されることを見い出し、本 発明を完成した。

【0007】即ち、本発明の真空紫外線励起発光素子 は、真空紫外線領域に放電放射スペクトルを有するガ ス、真空紫外線励起により発光する蛍光体及び放電電極 を容器に封入してなる真空紫外線励起発光素子におい て、組成式

Ba1 - x Eux MgAl 10 017

(但し、xは 0.05≤x≤0.5 なる条件を満たす数であ る) で表されるパリウムマグネシウムアルミン酸塩蛍光 体が用いられていることを特徴とする。

【0008】該蛍光体の付活剤である Eu の濃度xは、 発光強度の点から 0.05≤x≤0.5なる条件を満たす数で あることが実用上好ましい以下に、本発明を更に詳細に 説明する。本発明の真空紫外線励起発光素子は、表示セ ル内に塗布される青色発光蛍光体として、例えば下記の 方法で製造されるパリウムマグネシウムアルミン酸塩蛍 より蛍光体が励起され、可視光を発する。表示素子の所 30 光体を用いる以外は従来の真空紫外線励起発光素子と同 様にして製造される。

> 【0009】本発明で用いるバリウムマグネシウムアル ミン酸塩蛍光体は、例えば次のようにして合成すること ができる。即ち、蛍光体原料として、(1)酸化パリウ ム、水酸化パリウム、炭酸パリウム等のパリウム化合 物、(2)酸化ユーロピウム、フッ化ユーロピウム等の ユーロピウム化合物、(3)酸化マグネシウム、水酸化 マグネシウム、炭酸マグネシウム等のマグネシウム化合 物、及び(4)酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム 等のアルミニウム化合物を所定量秤量し、これにフッ化 パリウム、フッ化アルミニウム、フッ化マグネシウム等 のフラックスを配合し、これらの原料混合物を十分に混 合する。得られた原料混合物を坩堝に充填し、還元性雰 囲気中で、1200~1700℃で2~40時間かけて 1回以上焼成する。還元性雰囲気を得る方法として、原 料混合物の充填された坩堝をカーボンの充填された坩堝 内に埋め込む方法、黒鉛の塊や、ヤシガラ等の炭素物質 を原料の充填された坩堝内に入れる方法等がある。還元 性をより確実にするために、更にこれらの坩堝を窒素あ

3

らの雰囲気に水蒸気が含まれていても良い。焼成を終えた焼成物に分散、水洗、乾燥、篩い分け等の処理を行うことによって、本発明で用いる青色発光のバリウムマグネシウムアルミン酸塩蛍光体を得ることができる。

【0010】上記の方法で製造したバリウムマグネシウムアルミン酸塩蛍光体を、例えばPDPの表示セルに厚膜印刷等で塗布し、ベーキングした後、真空紫外線領域に放電放射スペクトルを有するガス、例えばHe-Xe,Ne-Xe、Ar等の希ガスを数百 Torr 封入する事で本発明の真空紫外線励起発光素子を製造することが 10できる。

【0011】以下に、実施例により本発明を説明する。

[0012]

#### 【実施例】

#### 実施例

BaCO₃

0.9 mol

Eu<sub>2</sub> O<sub>3</sub>

0.05 mol

 $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2$ 

0.25 mol

Al<sub>2</sub>0<sub>3</sub> (ガンマタイプ)

5.0 mol

ALE

0.01 mol

上記の諸原料を上記の量で混合し、坩堝に充填し、更に 黒鉛を原料の上に乗せ、蓋をして水蒸気を含んだ窒素雰 囲気中で最高温度1450℃で、室温からの昇降温時間 を含めて11時間かけて一次焼成した。

【0013】次に、黒鉛を除き、焼成粉を粉砕、篩い分けし、再度坩堝に充填し、蓋をして水蒸気を含んだ窒素
-水素混合雰囲気中で最高温度1450℃で、室温からの昇降温時間を含めて11時間かけて二次焼成を行った。次いで、焼成粉に対して分散、洗浄、乾燥、篩い分けの処理を行い、組成式がBao・、Euo・・・MgAlroO1、で表さる2価のユーロピウム付活青色発光バリウムマグネシウムアルミン酸塩蛍光体を得た。

【0014】この蛍光体をセルピッチ0.7mm のセルへ厚膜印刷し、515℃で10分間ペーキングして、セル内にHe-Xe(Xeの含有量10%)の希ガスを300 Torr封入し本発明の真空紫外線励起発光素子を得た。このようにして得た本発明の真空紫外線励起発光素子を100μAの定電流、Duty=1/60で駆動して発光させ、駆動開始時の発光色と発光輝度を輝度計(トプコン製BM-5)で測定したところ、発光色(CIE表色系の色度 40座標)はx=0.124、y=0.080であり、発光輝度は21.6cd/m²であった。

【0015】これとは別に、得られた真空紫外線励起発 光素子を上記条件で連続駆動させ、フォトトランジスタ を用いて発光出力の経時変化を測定した。図1に本実施 例で得られた真空紫外線励起発光素子の駆動時間と発光出力(相対値)との相関を示す。発光出力が半分になるまでの駆動時間は1091分であった。また、駆動開始から1817分後の発光色を測定したところ、x=0.131、y=0.095であり、発光色は駆動開始時と1817時間後とで大きな変化はなかった。

### 【0016】比較例

BaCO<sub>3</sub>

0.9 mol

Eu<sub>2</sub> O<sub>3</sub>

0.05 mol

3MgCO<sub>3</sub> • Mg(OH)<sub>2</sub>

0.25 mol

Al<sub>2</sub>0<sub>3</sub> (ガンマタイプ)

7.0 mol

AlFa

0.014 mol

上記の諸原料を上記の量(即ち、化学量論的に組成式 B ao.9 Euo.1 MgAl14023 で表される混合比) で用いる以外は 実施例と同様にして処理して 2 価のユーロピウム付活青 色発光パリウムマグネシウムアルミン酸塩蛍光体を得た。

【0017】このようにして得た蛍光体を用いる以外は 実施例と同様にして真空紫外線励起発光素子を製造し か。このようにして得た比較例の真空紫外線励起発光素 子を、実施例の真空紫外線励起発光素子の場合と同様に して駆動し、発光させ、駆動開始時の発光色と発光輝度 を測定したところ、発光色(CIE表色系の色度座標) はx=0.130、y=0.093であり、発光輝度は2 2.1cd/m²であった。

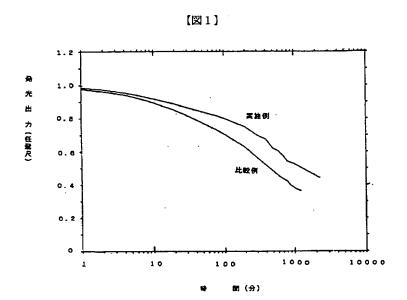
【0018】これとは別に、得られた比較例の真空紫外線励起発光素子を連続駆動させ、フォトトランジスタを用い、上記実施例と同様にして発光輝度の経時変化を測定した。図1に本比較例で得られた真空紫外線励起発光素子の駆動時間と発光出力(相対値)との相関を示す。発光出力が半分になるまでの駆動時間は460分であり、実施例の真空紫外線励起発光素子に比べ半分以下の時間であった。また、駆動開始から1231分後の発光色を測定したところ、x=0.181、y=0.169であり、駆動開始初期に比べて発光色が大きく変化していた。

#### [0019]

【発明の効果】本発明によれば、経時的な発光輝度の低 下並びに発光色の変化の少ない真空紫外線励起発光素子が得られ、従来のものに比べて寿命特性の良好なカラー PDPを提供することが可能である。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の真空紫外線励起発光素子と従来の真空 紫外線励起発光素子の発光輝度の経時変化を例示するグ ラフである。



フロントページの続き

(72)発明者 小池 純郎 東京都世田谷区砧一丁目10番11号 日本放 送協会 放送技術研究所内 (72)発明者 村上 由紀夫 東京都世田谷区砧一丁目10番11号 日本放 送協会 放送技術研究所内